



(19) **RU** (11) **2 070 896** (13) **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 G 69/20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 93050556/04, 26.10.1993

(46) Дата публикации: 27.12.1996

(56) Ссылки: 1. Патент США N 459023, кл. 528 - 184, 1986. 2. Патент США N 3922954, кл. C 08 G 69/16, 1975. 3. Патент США N 4696977, кл. C 08 G 69/20, 1987. 4. Akkapedi M.K. J.A.C.S., Polym. Prepr.- 1986, 27, 1, 177. 5. Патент ЕПВ N 147792, кл. C 08 G 69/20, 1985. 6. Aldrich, Catalog Hand Gook Fine Chemicals.- 1992 - 1993, p.1197, 24, 411 и 412.

(71) Заявитель:

Институт элементоорганических соединений
им.А.Н.Несмеянова РАН

(72) Изобретатель: Котельников В.А.,

Персиц И.Е., Данилевская Л.Б., Сурин Н.Н.

(73) Патентообладатель:

Институт элементоорганических соединений
им.А.Н.Несмеянова РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПОЛИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ ИМИДНЫМИ ГРУППАМИ

(57) Реферат:

Использование: получение макромолекулярных активаторов анионной полимеризации лактамов. Сущность изобретения: взаимодействие олигомеров с концевыми гидроксильными группами с

изо-(тере)фталойл-бис-ε-капролактамом при нагревании в присутствии тетрабутоксититана в количестве 0,01-0,02 моль/л реакционной смеси в течение 10-15 мин. 2 табл.



(19) **RU** (11) **2 070 896** (13) **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 G 69/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93050556/04, 26.10.1993

(46) Date of publication: 27.12.1996

(71) Applicant:
Institut ehlementoorganicheskikh soedinenij
im.A.N.Nesmejanova RAN

(72) Inventor: Kotel'nikov V.A.,
Persits I.E., Danilevskaja L.B., Surin N.N.

(73) Proprietor:
Institut ehlementoorganicheskikh soedinenij
im.A.N.Nesmejanova RAN

(54) **PROCESS FOR PREPARING PREPOLYMERS HAVING END IMIDE GROUPS**

(57) Abstract:

FIELD: preparation of macromolecular
activators of ionic polymerization of
lactams. SUBSTANCE: oligomers having end
hydroxy groups are reacted with iso-
(tere)phthaloyl-bis-\$\$\$-caprolactam during

heating in the presence of
tetrabutyoxytitanium in amount of 0.01-0.02
mole/l of reaction mixture for 10-15
minutes. EFFECT: more efficient preparation
process. 2 tbl

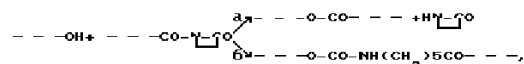
RU 2 070 896 C1

RU 2 070 896 C1

полного растворения бис-имида температуру поднимают до 100°C и при перемешивании добавляют по каплям 0,093 г (0,27 ммоль) тетрабутоксититана, растворенного в 2 г расплавленного ε-капролактама. Смесь выдерживают 15 мин.

Образовавшийся продукт не содержит свободных гидроксильных групп. ЯМР ¹³C показал появление в продукте реакции хим.сдвига в области 176,2 м.д. соответствующего сложноэфирной группе, соединенной с ароматическим ядром.

Результаты анализа на содержание ε-капролактама, выделяющегося в результате имидо-спиртовой конденсации по схеме "а":



показывают, что в образующемся преполимере содержится 0,51 г (4,5 ммоль) ε-капролактама. Полученные данные указывают на то, что в выбранных условиях реакции этерификации протекает примерно на 90% по схеме "а" и на 10% по схеме "б", т.е. через раскрытие эндоциклической имидной связи.

Примеры 3-15.

Примеры 3-14 демонстрируют влияние условий синтеза преполимеров на основе простых эфиров Лапрола 2002-1Б-10, Лапрола 6003-2Б-18 (полиоксипропилентриол, молекулярная масса 6000) и диена (полибутадиендиола СКД-ГТР 2000, молекулярная масса 2000) на некоторые

характеристики образующихся макромолекулярных активаторов анионной полимеризации лактамов. Анализировались следующие условия: природа, молекулярная масса и функциональность исходных олигомеров, молярное соотношение олигомер/бис-имид, температура и продолжительность синтеза, концентрация реакции этерификации.

Из табл. 2 видно, что преполимер, полученный по прототипу (катализатор - MgBrKл, опыт 15), содержит значительное количество олигомеров ε-капролактама, что заметно ухудшает эксплуатационные характеристики продукта при синтезе блок-сополиамидов.

Использование предлагаемого способа позволяет за 10-15 мин (по прототипу не менее 30 мин) при 80-100°C (по прототипу -20-230°C) получить преполимер с концевыми имидными группами, не содержащий олигомеров ε-капролактама.

Формула изобретения:

Способ получения преполимеров с концевыми имидными группами путем взаимодействия олигомеров с концевыми гидроксильными группами с изо-(тере)-фталоил-бис-ε-капролактамом при нагревании в присутствии металлорганического катализатора, отличающийся тем, что в качестве металлорганического катализатора используют тетрабутоксититан в количестве 0,01 0,02 моль/л реакционной смеси, а реакцию проводят в течение 10 15 мин.

Т а б л и ц а 1

Этерификация этиленгликоля N-ацетил-ε - капролактамом при 100 °С в присутствии катализаторов различной химической природы
[катализатор] = 0,015 моль/л, время реакции = 15 мин

№ п/п	Катализатор	Конверсия, * %	Концентрация имидных групп в продуктах реакции, г-экв/г
1	Tl(OBu) ₄ **	99,9	нет
2	Mg(N-CO) ₂	49,5	2,05×10 ⁻³
3	MgBr(N-CO)	36,8	-
4	Na(N-CO)	33,5	3,0×10 ⁻³
5	Бензимидазол	12,2	-
6	Бензтриазол	9,1	-
7	Дибензимидазолид	6,3	-
8	Триэтиламин	5,0	-

* конверсию определяли по теплоте реакции (-ΔH = 26,9 кДж/моль).

** тетрабутоксититан вводили в стеклянной ампуле, не содержащей N-метилпирролидон.

Таблица 2

Этерификация полиолов бисимидами

№ № п/п	Рецептура		Условия синтеза			Характеристика преполимера			
	олигомер ММ, ммоль	бис-имид, ммоль	[олигомер]/ [бис-имид]	Т-ра, °С	τ, мин	[Ti(OBu)4], моль/л	этериф., %	[HN-CO], ммоль % от Кл	сод. гель- фракции, %
3	Лапрол, 2000;10	ИФКл, 20,4	1/2,04	80	15	0,02	90,5	14,7	нет
4	—	ИФКл, 20,6	1/2,06	—	—	—	90,5	14,8	нет
5	—	ИФКл, 20,4	1/2,04	100	—	—	99,2	16,1	нет
6	—	—	—	120	—	—	99,3	16,1	нет
7	—	—	—	—	10	—	99,2	16,2	нет
8	—	—	—	—	20	—	99,2	16,2	нет
9	—	—	—	100	15	0,01	87,3	14,2	нет
10	—	—	—	—	—	0,025	99,3	16,2	нет
11	—	ТФКл, ИФКл, 30,6	1/2,04 1/3,06	—	—	0,02	99,1	16,1	нет
12	Лапрол, 6000;10	—	—	—	—	—	99,35	24,3	18,1
13	—	ИФКл, 20,4	1/2,04	—	20	—	99,35	24,3	56,8
14	СКД-ГТР, 2000;10	ИФКл, 20,4	—	—	15	—	99,15	16,2	нет
15	Лапрол, 2000;10	ИФКл, 20,4	—	—	30	MgBrKл 0,025	98,8	3,06	80

Обозначения:

Кл-ε-капролактамы,
ИФКл – N,N'-изофталойл-бис-ε-капролактамы,
ТФКл – N,N'-терефталойл-бис-ε-капролактамы,
MgBrKл – магнийбромкапролактамы.